

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125223

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

(51)Int.Cl.

C08K 9/00  
C01B 33/12  
C08K 3/34  
C09C 1/28  
C09C 1/28  
C09C 1/40  
C09C 1/40

(21)Application number : 03-319676

(71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 08.11.1991

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIKO

ITO TOSHIO

OGAWA HIROSHI

## (54) HYDROTALCITE-COATED PARTICLE, ITS PREPARATION AND RESIN ADDITIVE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin additive comprising hydrotalcite-coated particles having the merits of the constituents by coating well-dispersible irregular-shape particles with fine hydrotalcite particles.

CONSTITUTION: The title particles is prepared by coating irregular-shape particles of amorphous silica, amorphous silica-alumina or an amorphous or crystalline aluminosilicate having a primary particle diameter of 0.3-20 $\mu$ m with 0.5-30wt.% fine hydrotalcite particles through 0.01-5 wt. % organic binder. When compared with uncoated irregular-shape particles, the coated particles can give improved flow, markedly improved abrasive resistance and scratch resistance and improved antiblocking properties. Further, the title particles do not suffer drawbacks such as poor dispersion and fish eye formation encountered when hydrotalcite is used alone.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3110526

[Date of registration] 14.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125223

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 9/00	KCM	7167-4J		
C 01 B 33/12	Z	6971-4G		
C 08 K 3/34	KAH	7167-4J		
C 09 C 1/28	PAQ	6904-4J		
	PBA	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-319676

(22)出願日 平成3年(1991)11月8日

(71)出願人 000193601

水澤化学工業株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

(72)発明者 鈴木 一彦

新潟県新発田市大字三日市49番地

(72)発明者 伊藤 俊男

新潟県北蒲原郡中条町大字笹口浜276番地

(72)発明者 小川 寛

新潟県北蒲原郡中条町大字長橋下315-265

メリーランド224号

(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

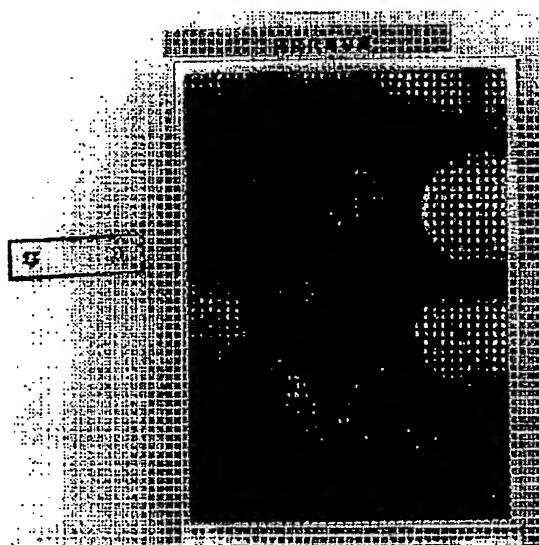
(54)【発明の名称】 ハイドロタルサイト被覆粒子、その製法及び樹脂用配合剤

(57)【要約】

【目的】 ハイドロタルサイト微粒子を分散性に優れた種々の定形粒子に被覆し、両者の特性を兼ね備えたハイドロタルサイト被覆粒子の樹脂配合剤を提供する。

【構成】 0.3乃至20 $\mu$ mの一次粒子径を有する非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナあるいは非晶質乃至結晶質アルミケイ酸塩から成る定形核粒子に0.5乃至30重量%のハイドロタルサイト微粒子を0.01乃至5重量%の有機バインダーを介して被覆させたハイドロタルサイト被覆粒子。

【効果】 定形粒子単独の場合に比べ、本願被覆粒子は流動性を向上させ且つ磨耗性、摩傷性も著しく改善され、更にアンチブロッキング性能も向上させる。また、ハイドロタルサイト単独で用いる際の欠点である分散不良、フィッシュアイ発生等が解消される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る定形核粒子、(B) ハイドロタルサイト微粒子及び(C) 有機バインダーから成り、該ハイドロタルサイト微粒子の大部分が有機バインダーを介して核粒子の表面を被覆していることを特徴とする被覆粒子。

【請求項2】 ハイドロタルサイト微粒子が上記定形核粒子当たり0.5乃至30重量%、有機バインダーが上記定形核粒子当たり0.01乃至5重量%であることを特徴とする請求項1記載の被覆粒子。

【請求項3】 ハイドロタルサイト微粒子が0.01乃至1.0μmの範囲でしかも核粒子の一次粒子直径の約5分の1以下の粒径を有する請求項1記載の被覆粒子。

【請求項4】 有機バインダーがワックス類、樹脂またはカッピング剤からなる請求項1記載の被覆粒子。

【請求項5】 個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る核粒子、核粒子当たり0.01乃至5重量%の有機バインダー及び核粒子当たり0.5乃至30重量%のハイドロタルサイト微粒子を、有機バインダーが軟化乃至溶融する条件下に、湿式乃至乾式で混合することを特徴とするハイドロタルサイト被覆粒子の製法。

【請求項6】 (A) 個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る定形核粒子、(B) ハイドロタルサイト微粒子及び(C) 有機バインダーから成り、該ハイドロタルサイト微粒子の大部分が有機バインダーを介して核粒子の表面を被覆している被覆粒子から成る樹脂用配合剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハイドロタルサイト被覆粒子、その製法及び樹脂用配合剤に関するもので、より詳細には樹脂への配合性や分散性に優れていると共に、樹脂に配合して種々の特性を付与するために利用されるハイドロタルサイト被覆粒子及びその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ハイドロタルサイト類を、樹脂に対する化学改質用配合剤や物性改質用配合剤として用いることは古くから知られており、例えば特開昭53-9285

5号公報には、熱可塑性樹脂にハイドロタルサイト類を難燃剤として配合することが記載され特公昭58-46146号公報には、触媒或いは单量体に由来するハロゲン含有熱可塑性樹脂に、BET比表面積が30m<sup>2</sup>/g以下のハイドロタルサイト類を安定剤として配合することが記載されている。一方、フィルム、シート等の樹脂成形品は、これらを積み重ねた状態におくと互いにプロッキングする傾向があり、これを防止し、更にスリップ性を付与するために、樹脂中に種々の無機配合剤を配合することが古くから行われている。

【0003】 ゼオライトがこのような特性に優れていることも既に知られており、例えば特公昭52-16134号公報には、ポリプロピレンに対し平均粒子径20ミクロン以下のゼオライト粉末を0.01乃至5重量%添加することにより、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの耐プロッキング性を向上させることができている。また、特開昭54-34356号公報には、イオン交換性を有するゼオライト結晶のアルミニノケイ酸塩を塩素含有重合体に0.01乃至10重量%の量で配合することによって熱安定性を改善すること、及びこの際付加的利点として外部滑性が著しく改善されることが開示されている。

【0004】 また、特開昭58-213031号公報にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>のモル比が1:1.8乃至1:5の範囲にある組成を有する一辺の長さが5ミクロン以下の立方体一次粒子から成り、該粒子はX線回折学的に実質上非晶質で且つ100m<sup>2</sup>/g以下のBET比表面積を有することを特徴とするアルミナーサシリカ系樹脂配合剤が記載されている。

【0005】 上記の複数種の配合剤を組合せて樹脂中に配合することも既に知られており、例えば特開平2-163143号公報には、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、アンチプロッキング剤0.01~2.0重量部、ハイドロタルサイト系化合物0.01~0.2重量部及び高級脂肪酸金属塩0.01~0.2重量部を配合したことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物が記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 上記ハイドロタルサイト類は、塩素含有重合体からの熱分解により発生する塩化水素を捕捉し、或いはオレフィン重合体等に残留在する重合触媒残渣(ハロゲン化物)等を封鎖して、樹脂類を安定化させるという作用には優れているが、樹脂中への分散性が悪く、フィルムの成形に際してフィッシュアイが多く発生した多量に添加すると発泡する等の分散性、成形性での問題があり、更に配合時に粉塵が発生しやすいという配合上の問題がある。

【0007】 また、立方体状乃至球状のゼオライト、非晶質シリカ或いは、アルミナーサシリカ等の定形粒子は、樹脂への分散性が優れており、また配合成形品の透明性

も良好で、配合に際して粉立ちが無いという利点を有するという反面、粉体としての取扱いに際して、流動性が悪く、また器壁等に付着してブリッジ等を生じやすいというハンドリング上の問題があり、またこの定形粒子を配合した樹脂組成物は磨耗性乃至研磨性が大でダイスリップ等に損傷を与える傾向があり、また成形フィルム同士をこすり合わせると傷が着きやすいという欠点がある。

【0008】これらの配合剤を組み合わせて樹脂中に配合すると、成形品の熱安定性及びアンチブロッキング性を向上させることができるが、前述したハイドロタルサイト類に特有の分散性及び成形性についての難点や配合上の難点更には定形粒子に特有のハンドリング上の問題及び磨耗性、擦傷性などの欠点はまだ解決されることなく、問題としてのこることになる。従って、本発明の目的はゼオライトやその非晶質化処理物の定形粒子や、ハイドロタルサイトを使用する場合に生じる種々の欠点が解消され、粉体として優れた取扱性を有すると共に、樹脂中への分散性に優れており、磨耗性も擦傷性も顕著に改善された定形粒子-ハイドロタルサイト被覆粒子及びその製法を提供するにある。

#### 【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、(A)個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る定形核粒子、(B)ハイドロタルサイト微粒子及び(C)有機バインダーから成り、核ハイドロタルサイト微粒子の大部分が有機バインダーを介して核粒子の表面を被覆していることを特徴とする被覆粒子が提供される。本発明によれば、上記被覆粒子からなる樹脂用配合剤が提供される。

【0010】本発明によれば更に、個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る核粒子、核粒子当たり0.01乃至5重量%の有機バインダー及び核粒子当たり0.5乃至30重量%のハイドロタルサイト微粒子を、有機バインダーが軟化乃至溶融する条件下に、湿式乃至乾式で混合することを特徴とするハイドロタルサイト被覆粒子の製法が提供される。

#### 【0011】

【作用】本発明の被覆粒子の断面構造を模式化して示す図15において、この被覆粒子は定形粒子の核(コア)Aと核の表面を覆う微粒子の被覆(シェル)Bとから成り、両者の間には、有機バインダーCが介在している。本発明では、核粒子Aとして、個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有し且つ電子顕微

鏡法で測定して0.3乃至20μmの一次粒子直径を有する非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩の定形粒子を選択し、一方微粒子被覆(シェル)Bとして、ハイドロタルサイト微粒子を選択し上記被覆粒子構造とする。

【0012】定形核粒子において、個々の粒子が独立して明確な立方体乃至球状の一次粒子形状を有することとは、定形核粒子相互の凝集が一次粒子サイズでもまったく生じていなく、従って個々の定形核粒子表面へのハイドロタルサイト微粒子の一様な被覆を可能にし、しかも被覆粒子も個々に独立した明確な立方体乃至球状の形状に保持されると言う利点をもたらす。

【0013】定形核粒子の化学組成を、非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ或いは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩と規定しているのは、上記粒子形状はゼオライト等の結晶質アルミニノケイ酸塩の結晶形状に本来由来するものであるが、この結晶質アルミニノケイ酸塩を酸処理する事により結晶形骸を留めたまま非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナに転化されること、及びこの結晶質アルミニノシリケイトをイオン交換次いで焼成処理すると、やはり結晶形骸を保持したまま非晶質アルミニノケイ酸塩に転化されることによる。勿論、前記形状と上記化学構造を有する定形粒子は、配合樹脂にアンチブロッキング性、透明性或いは更に熱安定性を付与するという優れた特徴を有するものである。

【0014】この定形核粒子は、電子顕微鏡法で測定して、0.3乃至20μm、特に1乃至5μmの一次粒子直径を有することも重要である。粒子形が上記範囲より小さくなると、一次粒子相互の凝集傾向が強くなり、一次粒子相互の独立性が失われ易くなる。粒子径が上記範囲より大きくなると樹脂配合物の成膜性が低下したり、フィルムの物性が低下するようになる。この定形核粒子の表面をハイドロタルサイト微粒子で被覆すると、単に両者を混合物で使用した場合に比して予想外の利点が達成される。先ず、定形核粒子単独使用の場合に見られた流動性不良や器壁への付着傾向が解消されて、流動性やサラサラ性が顕著に向かう。これは定形核粒子の表面に付着したハイドロタルサイト微粒子が一種のコロ滑性を示すためと思われる。

【0015】次に、定形核粒子単独をフィルムに配合した場合の磨耗性や擦傷性が著しく改善される。定形核粒子単独を使用した場合にみられる磨耗性は、この粒子が非常に堅い一次粒子であることによるが、その表面にハイドロタルサイトの柔らかい被覆を設けたことにより、これが上記改善の原因と考えられる。更に、上記被覆構造により、全体としての嵩が大きくなり、このため未被覆の粒子に比してアンチブロッキング性能も向上する。また、ハイドロタルサイトが定形核粒子の表面に保持された状態にあるため、ハイドロタルサイトの欠点である樹脂中への分散不良の問題が解消され、優れた樹脂分散

性が得られるとともに、フィッシュアイ発生等のトラブルも解消される。当然のことながら、ハイドロタルサイト粉体を扱う際の粉立ちの問題も解消される。

【0016】ところで、定形核粒子とハイドロタルサイト微粒子とを単に混合して被覆を行わせようとすると、ハイドロタルサイト微粒子の一部は、定形核粒子の表面に付着するであろうが、残りの一部は定形核粒子とは独立の粉体の形で共存する。遊離の形のハイドロタルサイト微粒子は、樹脂に配合したとき、分散不良の原因となり、更に粉立ちの原因となるが、本発明では、定形核粒子とハイドロタルサイト微粒子とを有機バインダーを介して結合せしめたため、ハイドロタルサイト微粒子が遊離の状態に成るのを有効に防止することができる。

【0017】図3は、非晶質アルミノケイ酸塩（定形核粒子）単独の粒子構造、図7は非晶質アルミノケイ酸塩とハイドロタルサイト微粒子との混合物の粒子構造、及び図4は非晶質アルミノケイ酸塩、ハイドロタルサイト微粒子及び有機バインダーから成る本発明被覆粒子の粒子構造を各々示す電子顕微鏡写真であるが、本発明の被覆粒子ではハイドロタルサイト微粒子が遊離することなく、定形核粒子表面に被覆として保持されている事実が明らかとなる。尚、これらの詳細は後述する実施例を参照されたい。

#### 【0018】

##### 【発明の好適態様】

（定形核粒子）定形核粒子としては、非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナ、又は非晶質アルミノケイ酸塩のうち、前述した制限を満足したものは全て使用しうる。アルミノケイ酸塩としては、明確な立方体乃至球体の一次粒子形状を示す各種ゼオライト、例えば、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、P型ゼオライト、ソーダライト、アナルサイム等を挙げができる。これらのゼオライトは、ナトリウム型、カリウム型、マグネシウム型、亜鉛型或いはこれらの組み合わせであってよい。A-、X-、及びY型ゼオライトは立方体ゼオライトの代表例であり、P型ゼオライト、ソーダライトは球状ゼオライトの代表例であり、アナルサイムは、それらの中間に位置する多面体（24面体）の例である。

【0019】これらのNa型ゼオライトの代表的化学組成を下記に示す。

A型	$Al_2O_3$	25乃至45%
$SiO_2$		30乃至55%
$Na_2O$		15乃至25%
$H_2O$		25%以下
X型	$Al_2O_3$	20乃至40%
$SiO_2$		35乃至60%
$Na_2O$		10乃至25%
$H_2O$		25%以下
Y型	$Al_2O_3$	15乃至30%

$SiO_2$		40乃至65%
$Na_2O$		8乃至20%
$H_2O$		25%以下
P型	$Al_2O_3$	15乃至35%
$SiO_2$		35乃至70%
$Na_2O$		8乃至20%
$H_2O$		25%以下
ソーダライト	$Al_2O_3$	25乃至50%
$SiO_2$		30乃至55%
10 $Na_2O$		15乃至25%
$H_2O$		25%以下
アナルサイム	$Al_2O_3$	25乃至50%
$SiO_2$		50乃至75%
$Na_2O$		5乃至20%
$H_2O$		25%以下

【0020】上記ゼオライト中の $Na_2O$ は、前述した他の金属成分によって、10乃至100モル%、好ましくは30乃至80モル%の範囲で交換ができる。用いるゼオライトは、そのタイプにより特有のX線回折像を示すが、X型、Y型及びP型ゼオライトは、焼成により非晶質化することが知られており、このような非晶質のアルミノケイ酸塩を本発明の目的に用いることもできる。

【0021】非晶質のシリカーアルミナとしては、前記ゼオライト等を酸処理してゼオライトが非晶質化するのに充分な程度のナトリウム分、或いは更にアルミナ分を除去したものが使用され、一方、非晶質シリカとしては、前記ゼオライトを徹底的に酸処理をして、ゼオライト中のナトリウム分、及びアルミナ分を除去したものが30使用される。勿論、非晶質シリカーアルミナ及び非晶質シリカは、ゼオライトに特有の粒子形状及び粒度特性を実質上そのまま保有するものでなければならない。

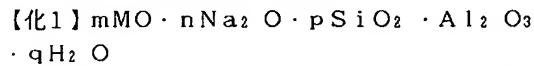
【0022】非晶質シリカーアルミナ及び非晶質シリカの製造に際して用いる酸は、無機酸でも有機酸でも格別の制限無しに使用されるが、経済的には、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の酸が使用される。これらの酸は、希釈水溶液の形で結晶性ゼオライトとの中和反応に用いる。

【0023】結晶ゼオライトの水性スラリーに酸を添加すると、酸の添加につれてpHは当然酸性側に移行するが、添加終了後、液のpHは再びアルカリ側に移行し、一定のpH値に飽和する傾向がある。この飽和するpH、即ち安定時pHが7.0乃至3.0、特に6.5乃至4.0の範囲と成るように中和をおこなうことにより非晶質シリカーアルミナが得られる。得られる非晶質シリカーアルミナを乾燥乃至焼成したのち、更に酸処理を続行することにより非晶質シリカが得られる。使用する酸量は、ゼオライト中のアルカリ分の50%以上、特に70%以上を除去するものに足るものでなければならない。ナトリウム分及びアルミナ分の除去に伴って粒子の50収縮は当然生じるが、その粒径の収縮はせいぜい10乃

至20%程度のものであり、粒子形状には殆ど変化がなく、また、粒度分布が比較的シャープであるという特性も失われることがない。ゼオライトを非晶質シリカーアルミナ、或いは非晶質シリカに転化する時には、ゼオライト中の塩基性成分が除去されるため、塩基性成分の存在による樹脂成形品の経時的着色が防止されるという利点がある。また、ゼオライトは、一般に沸石水とよばれる結晶水を含有しており、この結晶水が樹脂の加工乃至成形条件下に脱離して、所謂発泡の問題を生じるが、非晶質シリカーアルミナ、及び非晶質シリカではこのような問題も生じない。特に、焼成された非晶質シリカーアルミナは吸湿傾向も著しく小さい。

【0024】非晶質アルミニケイ酸塩としては、ゼオライトを焼成して非晶質化したものを使用しうるが、特に好適なものとして、P型ゼオライトに特有のX線回折像を有し且つ個々の粒子が全体として明確な球状粒子とギザギザの表面を有するゼオライト粒子を合成する工程、及び上記ゼオライト粒子を2価金属イオンでイオン交換させ、次いで該イオン交換粒子を200°C乃至700°Cで焼成することにより得られた非晶質アルミニケイ酸塩が挙げられる。

【0025】このものは、下記式



式中、Mは2価金属の一種又は2種以上から成る金属であり、m+nは1.1±0.2の数であって、m:nの比は10:0乃至1:9の範囲内にあり、pは4±1.5の数であり、qは、0.5以下の数である。の化学組成を有し、X線回折学的に実質上非晶質であり、個々の粒子が全体として明確な球状形状とギザギザの表面とを有し、且つRH90%，室温及び48時間の条件で13\*

8  
\*%以下の吸湿量と1.48乃至し1.61の屈折率とを有する。

【0026】本発明に用いる定形核粒子においては、この立方体乃至球体の一次粒子は、電子顕微鏡写真により測定した直径の長さが0.3乃至20μm、特に1乃至5μmとなる一次粒度を有する。更に、本発明に使用する定形核粒子は、前述した粒子形状及び粒度特性を有する事に関して、300m²/g以下、特に100m²/g以下のBET比表面積を有する。

10 【0027】(ハイドロタルサイト微粒子)

ハイドロタルサイトは、本来式

【化2】 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される鉱物であるが、2価金属カチオン( $M^{2+}$ )としてはマグネシウム以外の各種カチオン、例えば、亜鉛イオン等、3価金属カチオン( $M^{3+}$ )としてはアルミニウム以外の各種カチオン、アニオンとしては炭酸根以外の各種アニオン、例えば、硼酸イオン、硫酸イオン等、の組合せが既に知られており、2価金属と3価金属とのモル比も広範囲のものが知られている。本発明では、微粒子であるという条件を満足する範囲内で任意のハイドロタルサイト類を用いることができる。

20 【0028】好適なハイドロタルサイト類としては、式【化3】

$\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 式中、xは $0 < x \leq 0.5$ 特に $0.2 < x \leq 0.4$ の数であり、mは2以下、特に0乃至1の数である。

で表されるマグネシウム・アルミニウム・炭酸塩・水酸化物を挙げることができる。

【0029】ハイドロタルサイト類のX線回折ピークを下記表に示す。

30 【表1】

面間隔(d) Å	相対強度 I / I₀
7.69	100
3.83	60
2.60	20
2.54	12
2.32	9
1.98	7
1.52	1.5
1.50	1.5
1.42	4

ハイドロタルサイトの粒径は、電子顕微鏡で測定して0.01乃至1μm、特に0.1乃至0.5μmの粒度を有するものがよく、特に核粒子の一次粒子直径の5分の1以下、特に10分の1以下の粒度を有するものがよい。

【0030】本発明の目的に特に好適に使用されるハイ

ドロタルサイトは、下記式

【数1】 $I_s = \tan \theta_2 / \tan \theta_1$

式中、 $\theta_1$ は、面間隔2.49Å乃至2.05ÅのX線回折ピークにおけるピーク垂線と夾角側ピーク接線とがなす角度、 $\theta_2$ は、該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度である。で定義される積層不

整指数 (I s) が 1, 2 以上、特に 1, 2 乃至 4, 0、最も適には 1, 5 乃至 3, 5 であるハイドロタルサイト類である。

【0031】積層不整指数 (I s) とは、層の積み重ねの不規則性を表すものであり、ハイロタルサイト類では、次の意義を有する。即ち、ハイドロタルサイト類は、 $Mg(OH)_6$  八面体層の  $Mg^{2+}$  が  $Al^{3+}$  で置換されたものが基本層となり、この基本層間に、前記置換による過剰カチオンと釣り合う形で炭酸根等のアニオンが組み込まれたものと言われており、この基本層が多数積み重なって層状結晶構造を形成している。前述した面間隔の回折ピークは面指数 (015) に対応するものであり、同様の積層不整は面指数 (018) にも表れるから、この積層不整ハイドロタルサイト類では、各基本層の寸法 (長さ、面積) が一様でなく、その分布が広い範囲に渡っており、また各基本層にねじれ、湾曲等を生じて非平面構造と成っているものと認められる。

【0032】この積層不整ハイドロタルサイトは、塩素乃至塩化水素に対して非常に優れた捕捉性を示すと共に、粒径も微細であり、本発明の目的に特に好ましいものある。この積層不整ハイドロタルサイトは、必ずしもこれに制限されないが炭酸ソーダ及び苛性ソーダを含有する水性媒体中に、水溶性マグネシウム塩及び水溶性アミニウム塩及び水溶性アンモニウム塩を添加し、反応させることにより得られる。この場合、マグネシウム塩及びアミニウム塩と同時に水溶性アンモニウム塩を添加することが、積層不整指数 (I s) が上記の範囲にあるハイドロタルサイトを製造する上で重要である。

【0033】(有機バインダー) 有機バインダーとしては、ワックス類や、各種カップリング剤或いは樹脂、特に低融点のものが使用される。ワックス類としては、次のものを用いることができる。

#### (1) 脂肪酸及びその金属塩

##### 高級脂肪酸

動物または植物油脂から得られた脂肪酸およびそれらの脂肪酸を水素添加したのもで、炭素数が 8~22 のもの

##### 高級脂肪酸金属塩

上記脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 $Zn$  塩、 $Al$  塩

#### 【0034】

#### (2) アマイド、アミン

##### 高級脂肪酸アマイド

オレイルパルミチルアマイド

スレアリルエルカミド

2ステアロミドエチルステアレート

エチレンビス脂肪酸アマイド

$N \cdot N'$  オレオイルステアリルエチレンジアミン

$N \cdot N'$  ビス (2ヒドロキシエチル) アルキル ( $C_{12}$ ~ $C_{18}$ ) アマイド

$N \cdot N'$  ビス (ヒドロキシエチル) ラウリルマイド

$N$  アルキル ( $C_{10}$ ~ $C_{18}$ ) トリメチレンジアミンと反応したオレイン酸

脂肪酸ジエタノールアミン

ジ (ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミンモノアセテートのジステアアリン酸エステル

【0035】(3) 一価、多価アルコールの脂肪酸エステル

ステアリン酸  $n$ -ブチル

水添ロジンメチルエステル

10 セバチニ酸ジブチル <  $n$ -ブチル >

セバチニ酸ジオクチル < 2エチルヘキシル、 $n$ -オクチル共 >

グリセリン脂肪酸エステル

ペタエリスリトールテトラステアレート

ポリエチレングリコール脂肪酸エステル

ポリエチレングリコールジステアレート

ポリエチレングリコールジラウレート

ポリエチレングリコールジオレート

ポリエチレングリコールヤシ脂肪酸ジエステル

20 ポリエチレングリコールトル油脂肪酸ジエステル

エタンジオールモンタン酸ジエステル

1・3ブタジオールモンタン酸ジエステルジエチレングリコールステアリン酸ジエステル

【0036】(4) トリグリセライド、ワックス

水添食用油脂

12-ヒドロキシステアリン酸のグリセリンエステル  
スパーームアセチワックス

モンタンワックス

カルナバワックス

蜜蠟

木蠟

一価脂肪酸アルコールと脂肪酸飽和エステル

<例: 硬化鯨油ラウリルステアレート、ステアリルステアレート>

ラノリン

ポリエチレンワックス

ポリプロピレンワックス

酸化ポリエチレンワックス

酸変性ポリエチレンワックス

40 エボキシ変性ポリエチレンワックス

石油系ワックス

【0037】これらのワックス類のうちでも、ワックス類 1 グラム当たり、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ケトン、エーテル、水酸基等の極性基を 0, 1 乃至 20 ミリモル、特に 0, 5 乃至 10 ミリモルの濃度で含有し炭素数 10 以上、特に炭素数 12 以上の少なくとも一個の長鎖アルキレン鎖を分子内に含むワックス類が好ましい。

50 【0038】低融点樹脂としては、融点或いは軟化点が

11

40乃至200°C、特に70乃至160°Cである各種樹脂、例えば、エポキシ樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン系樹脂、クマロン-インデン樹脂、その他の石油樹脂、アルキッド樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、低融点アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、低融点コポリアミド、低融点コポリエステルなどを挙げることができる。

【0039】カップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\alpha$ -アミノブリビルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\alpha$ -アミノブリビルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\alpha$ -アミノブロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリス-(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、 $\gamma$ (2-アミノエチル)アミノブロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤。

【0040】イソプロピルトリイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリ- $\eta$ -ドデシルベンゼンスルホニルチタネット、イソプロピルトリス(ジオクチルビロホスフェイト)チタネット、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネット、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネット、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネット、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネット、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネット、イソプロピルトリオクタノイルチタネット、イソプロピリジメタクリルイソステアロイルチタネット、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネット、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネット、イシプロピルトリ( N-アミノエチル-アミノエチル)チタネット等のチタン系カップリング剤。

【0041】アルミニウムイソプロピレート、モノse c-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネット)、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤、が使用される。これらの有機結合媒質は単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0042】(被覆粒子及びその製法) 本発明の被覆粒子の製造に際しては、定形核粒子当たり、ハイドロタルサイト微粒子を0.5乃至30重量%、特に5乃至20

12

重量%及び有機バインダーを0.5乃至30重量%、特に0.1乃至1重量%の量で用いるのが良い。即ちハイドロタルサイト微粒子の量が上記範囲よりも少ないと、磨耗性、擦傷性の改良硬化が、上記範囲内に比べて小さく、流動性の向上も小さい。一方上記範囲を上回ると、分散不良やフィッシュアイの発生を招き易い。また、有機バインダーの量が上記範囲よりも少ないと、ハイドロタルサイト微粒子が被覆されずに遊離する傾向があり、上記範囲を上回ると、この有機バインダーにより、被覆粒子相互が合着したり、或いは樹脂に配合したとき、プレートアウトする傾向がある。

【0043】被覆粒子の製造は、上記3成分を有機バインダーが、軟化乃至溶融する条件下に湿式乃至乾式で混合することにより行われる。混合の順序は、3成分を同時に混合してもよく、また3成分のうちまず2成分を混合し、次いで残りの1成分を混合してもよい。好適には、定形核粒子の水性スラリーを調製し、別にハイドロタルサイトが微粒化分散された水性スラリーを調製し、定形核粒子スラリーに、ハイドロタルサイトの水性スラリー及び有機バインダーを添加し、全体を有機バインダーの軟化点以上の温度で十分に攪拌混合し、次いでろ過、乾燥し必要により粉碎して製品とする。

【0044】また、定形核粒子の表面に有機バインダーを予め被覆し、この被覆定形核粒子とハイドロタルサイト微粒子とを混合して被覆粒子とすることもできる。本発明に用いる有機バインダーは、定形核粒子とハイドロタルサイト微粒子との界面での両者の接着性をたかめ且つ被覆粒子の樹脂への分散性を高める作用を行うと共に、その内或る種のものは成形用樹脂に対する安定剤、滑剤等としての作用を兼ねるものがある。例えばワックス類の多くのものは滑剤としての作用を有し、また脂肪酸塩は安定剤としての作用を有するものがある。勿論、本発明の組成物には、其自体公知の樹脂配合剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、他の安定剤、帶電防止剤、着色剤、他の充填剤等の1種又は2種以上を配合して、ワンパッケイシ配合剤としての用途に供することもできる。

【0045】(用途) 本発明のハイドロタルサイト被覆粒子(樹脂用配合剤)は、種々の樹脂、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、結晶性プロピレン-エチレン共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエスチル；6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,8-ナイロン、等のポリアミド；塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の塩素含有樹脂類、ポリカーボネート；ポリスルホン類；ポリアセタール等の熱可塑性樹脂に配合して、形成されるフィルム等の樹脂成形品に、スリップ性乃至アンチブロッキング性をあたえる為に使用できる。勿論、重合後の樹脂中に配合剤が含有される様にしてもよい。また塩素含有

重合体用の熱安定剤兼填剤としても使用できる。このような用途に対して、本発明の被覆粒子は、樹脂100重量部当たり0.001乃至10重量部、特に0.01乃至3重量部の量で用いられる。

## 【0046】

【実施例】本発明を次の実施例で更に詳細に説明する。

## 実施例1

試薬水酸化ナトリウム (NaOH含量96%) 39.2 g、試薬炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含量99.7%) 11.2 gを攪拌下のイオン交換水1Lに加えて、約40℃に加温し、次いでこれに試薬塩化マグネシウム (MgO分19.7%) 61.3 g、試薬塩化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分20.5%) 33.1 g、試薬塩化アンモニウム (NH<sub>3</sub>分31.5%) 1.0 gにイオン交換水500mLを加えて調製したMg/A1モル比=2.0、NH<sub>3</sub>/A1モル比=0.35の水溶液を、徐々に注加した。注加終了後のpHは10.4であった。

【0047】更に攪拌下に同温度で1時間熟成後、90℃まで昇温し、同温度で18時間反応を行ない、反応終了後、沪過、水洗しハイドロタルサイトのケーキを得た。次にこのケーキにイオン交換水を加え乾燥物基準で5%に調節後、ボールミルで2時間解砕し、被覆用スラリーを調製した。(以下このスラリーをHTS-1と記す。HTS-1の化学組成は、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.88、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub>=1.05となる。)このスラリーを乾燥した粉末の性状について表2に、電子顕微鏡写真(SEM写真)像を図1に、X線回折図を図2に示した。

【0048】次に1Lビーカーにイオン交換水400mLとり、マグネチックスターラで攪拌しながら、非晶質アルミノケイ酸塩系球状粒子であるシルトンJC-30(水澤化学工業株式会社製平均粒径3.1μm、SEM写真像を図3に示した)を100g加え十分分散させた後、HTS-1を200g添加し(球状粒子に対し乾燥物基準で10部)、さらに試薬ステアリン酸を0.5g加え、徐々に昇温し90℃に達したらその温度で2時間ハイドロタルサイト被覆反応をおこなった。反応終了後、ビーカーごと80℃のオーブン中にいれ、24時間乾燥後、サンプルミルで粉砕しハイドロタルサイト被覆粒子を得た。この物の粉末性状を表2に、SEM写真像を図4に、X線回折図を図5に示した。

【0049】試験は以下の方法によった。

## (1) 比表面積

自動BET比表面積測定装置(CAROL-ERBA社製、Sorptomatic Serise 1800)を用いて、試料面に単分子層で吸着する窒素ガス吸着量Vm(cc/g)を求め、比表面積(SA)=4.35×Vm(m<sup>2</sup>/g)より算出してBET比表面積を求める。

## 【0050】(2) 吸油量

顔料試験方法のJIS K 5101-19法に基づ

き、吸油量を求めた。

## (3) 1次粒子直徑

明石ビームテクノロジー製走査型電子顕微鏡WET-SEM (WS-250)を用いて、制限視野像中の各粒子直徑(μm)を算術平均して1次粒子直徑を求めた。

## (4) 分散性

実施例1のフィッシュアイ測定法による。

## 【0051】(5) 屈折率

予めアッペの屈折計を用いて、屈折率既知の溶媒(α-10プロムナフタレン、ケロシン)を調整する。次いでLarsenの浸透法に従って、試料粉末を数mgスライドガラスの上に採り、屈折率既知の溶媒を一滴加えて、カバーガラスをかけ、溶媒を十分浸漬させた後、偏光顕微鏡でベッケ線の移動を観察して求める。

(Larsenの浸液法)粉末を液体中に浸し、偏光顕微鏡で透過光線を観察すると、粉末と液体の境界線が明るく輝いて見える。これをベッケ線(Backe)という。この時、顕微鏡の筒を上下させると、このベッケ線が移動する。筒を下げたとき明るい線が粒子の内側に移動し、粒子が明るく見え、筒を上げると明るい線が外側に移動し粒子が暗く見えるときは液体の方が粉末よりも屈折率が大きい場合である。粉末の屈折率の方が大きいと逆の現象が見られる。適当な液体で測定し、粉末より大きい屈折率を持つものと、小さいものとを選びだせば、この2種の液体の屈折率の中間の値として、粉末の屈折率が求められる。

## 【0052】(6) pH値

顔料試験方法のJIS K 5101-24A法に基づき、pH値を求めた。

## 30 (7) 磨耗性

磨耗性の測定は、厚さ1m/m、直径約40m/mの鉄製(モース硬度4.5)の丸形羽根を作成し、特殊機化工業製T.K.Homo Mixerに取り付けて測定粉末を全容積の70VOL%満たした50mLの軟膏瓶中に沈め、5,000rpmで2時間回転させた時の重量減少率であらわした。

## (8) 付着性

大きさ170×120×0.04m/mのチャック付きポリ袋(日本生産社製ユニバックF-4)に試料20g40入れ、適当なふくらみにして十分振って静止させた時の付着状態を目視で以下により判定した。

○ 殆ど付着しない

△ 透けて見える程度に付着する

× 付着して透けて見えない

## (9) 見掛比重、安息角

細川パウダーテスターPT-D型で測定した。

## 【0053】実施例2

実施例2はHTS-1を400g(球状粒子に対し乾燥物基準で20部)にした以外は実施例1と同様にして調製した被覆粒子である。このものの粉末性状を表2に、

15

SEM写真像を図6に示した。

【0054】実施例3

実施例1において、HTS-1を100g（球状粒子に対し乾燥物基準で5部）とし定形核粒子の非晶質アルミニノケイ酸塩系球状粒子に平均粒子径が2.0μmであるシルトンJC-20（水澤化学工業株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様に調製した被覆粒子である。この物の粉末性状を表3に示した。

【0055】実施例4

実施例3において、定形核粒子としてあらかじめステアリン酸アミドで表面処理（2%）した粒子シルトンJC-20を使用し、ステアリン酸を添加しなかった以外は実施例3と同様に調製した被覆粒子である。この物の粉末性状を表3に示した。

【0056】実施例5

実施例4で定形核粒子として使用したステアリン酸アミド2%を被覆処理したシルトンJC-20と、この核粒子にたいしてHTS-1の乾燥粉末を乾燥物基準で10%に成るようにスーパーミキサーに入れ、80°Cで2時間このスーパーミキサーで被覆した被覆粒子である。この物の粉末性状を表3に示した。

【0057】比較例1

実施例1でステアリン酸を添加しなかった以外は、実施例1と同様に調製した粉末である。この粉末品のSEM写真像を図7にしめした。

【0058】比較例2

実施例1でHTS-1を700g（球状粒子に対し乾燥物基準で35部）添加した以外同様に調製した。この粉末品のSEM写真像を図8にしめした。

【0059】実施例6

1Lのビーカーにイオン交換水400mLをはかり取りマグネチックスターラで攪拌しながら、球状シリカ粒子であるAMTシリカ#300B（水澤化学工業株式会社製、平均粒径3.1μm）を100g加え十分分散させた後、HTS-1を200g添加し（球状粒子に対し乾燥物基準で10部）、更に試薬ステアリン酸を0.5g加え、徐々に昇温し90°Cに達したらその温度で2時間ハイドロタルサイト被覆反応を行った。以下実施例1と同様に調製し、ハイドロタルサイト被覆シリカ球状粒子を得た。この物の粉末性状を表3に、SEM写真像を図9に示した。

【0060】実施例7

1Lのビーカーにイオン交換水400mLをはかり取りマグネチックスターラで攪拌しながら、あらかじめシランカップリング剤（日本ユニカー製A1100）で表面処理（2%）したやや丸味のある立方体状非晶質アルミニノケイ酸塩粒子であるシルトンAMT-25（水澤化学工業株式会社製、平均粒径2.6μm）を100g加え十分分散させた後、HTS-1を200g添加し（球状粒子に対し乾燥物基準で10部）、徐々に昇温し90°C

16

に達したらその温度で2時間ハイドロタルサイト被覆反応を行った。以下実施例1と同様に調製し、ハイドロタルサイト被覆アルミニノケイ酸塩粒子を得た。

【0061】実施例8

1Lのビーカーにイオン交換水400mLをはかり取りマグネチックスターラで攪拌しながら、Ca-A型ゼオライトであるシルトンEP（水澤化学工業株式会社製、平均粒径3.4μm）を100g加え十分分散させた後、HTS-1を200g添加し（球状粒子に対し乾燥物基準で10部）、更に試薬ステアリン酸を0.5g加え、徐々に昇温し90°Cに達したらその温度で2時間ハイドロタルサイト被覆反応を行った。以下実施例1と同様に調製し、ハイドロタルサイト被覆Ca-A型ゼオライト粒子を得た。この物の粉末性状を表4に示した。

【0062】実施例9

1Lのビーカーにイオン交換水400mLをはかり取りマグネチックスターラで攪拌しながら、Ca-Pc型ゼオライト（水澤化学工業株式会社製、平均粒径3.5μm）を100g加え十分分散させた後、HTS-1を200g添加し（Ca-Pcゼオライトに対し乾燥物基準で10部）、更に試薬ステアリン酸を0.5g加え、徐々に昇温し90°Cに達したらその温度で2時間ハイドロタルサイト被覆反応を行った。反応終了後ビーカーごと80°Cのオーブン中に入れ、24時間乾燥後、サンプルミルで粉碎しハイドロタルサイト被覆Ca-Pc型ゼオライト粒子を得た。この物の粉末性状を表4に、SEM写真像を図10に示した。

【0063】実施例10

試薬水酸化ナトリウム（NaOH含量96%）39.2g、試薬炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含量99.7%）11.2gを攪拌下のイオン交換水1Lに加えて、これを40°Cに加温保持しつつ、試薬塩化マグネシウム（MgO分19.7%）61.3g、試薬塩アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分20.5%）33.1g、試薬塩化アンモニウム（NH<sub>3</sub>分31.5%）1.0gにイオン交換水500mLを加えて調製したMg/AIモル比=2.0、NH<sub>3</sub>/AIモル比=0.35の水溶液を徐々に注加した。注加終了後のPHは10.4であった。さらに攪拌下に同温度で1時間熟成後、90°Cまで昇温し、同温度で18時間反応を行ない、反応終了後、沪過し、十分水洗後、イオン交換水中に分散しオートクレーブで処理してハイドロタルサイトスラリーを得た。次にこのスラリーにイオン交換水を加え乾燥物基準で5%に調節後、ポールミルで2時間解碎し、被覆用スラリーを調製した。（以下此のスラリーをHTS-2と記す。HTS-2の化学組成は、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.02、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub>=1.01となる。）このスラリーの乾燥粉末品の性状について表2に、SEM写真像を図11に、X線回折図を図12に示した。次に実施例1と同様に、非晶質アルミニノケイ酸塩系球状粒子である

シルトンJC-30(水澤化学工業株会社製、平均粒径3.1μm)にHTS-2を乾燥物基準で10部被覆させ、この物の粉末性状を表4に、SEM写真像を第13図に示した。

## 【0064】比較例3

実施例10でステアリン酸を添加しない以外は実施例10と同様に調製した。この粉末品のSEM写真像を図14に示した。

## \*【0065】実施例11

実施例10でシルトンJC-30を球状シリカ粒子であるシルトンAMTシリカ#200B(水澤化学工業株会社製、平均粒径2.2μm)にかえた以外は実施例10と同様にハイドロタルサイト被覆球状シリカ粒子を得た。此の物の粉末性状を表4に示した。

## 【0066】

## \*【表2】

試験項目	参考例			実施例1	実施例2
	HTS-1	HTS-2	シルトンJC-30		
Ig-loss (%)	43.6	43.4	2.4	8.3	10.4
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	31.0	43.0	24.0	33.0	24.0
吸油量 (ml/100g)	57.0	51.0	28.0	42.0	44.0
粒径 (μm)	0.1~0.2	0.2~0.3	2~3	2~3	2~3
分散性	—	—	良好	良好	良好
屈折率	1.500	1.502	1.495	1.497	1.497
pH (-125°C)	9.1	8.8	10.5	10.3	10.5
安息角 (度)	43.0	43.5	56.0	45.0	44.0
見掛比重 (g/cm <sup>3</sup> )	ゆるみ	—	0.68	0.38	0.30
	固め	—	1.11	0.77	0.64
付着性	—	—	×	○	○
摩耗性 (%)	—	—	0.031	0.008	0.003

【0067】

※※【表3】

19

20

試料名 験項目	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Ig-loss (%)	6.1	7.2	5.9	12.8	4.9
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	24.0	30.0	38.0	436.0	28.0
吸油量 (ml/100g)	53.0	51.0	50.0	51.0	38.0
粒径 (μm)	1~2	1~2	1~2	約 3	約 2
分散性	良好	良好	良好	良好	良好
屈折率	1.495	1.495	1.493	1.450	1.512
pH (-125℃)	10.5	10.5	10.4	10.3	7.6
安息角 (度)	44.0	44.0	45.0	45.0	51.0
見掛比重 (g/cm <sup>3</sup> )	ゆるみ 固め	0.38 0.71	0.38 —	0.41 0.71	0.38 0.77
付着性	○	—	○	○	○
摩耗性 (%)	0.003	—	0.003	0.002	0.01

【0068】

\* \* 【表4】

21

22

試料名 験項目	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
Ig-loss (%)	-	12.1	7.8	13.0
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	514.0	39.0	39.0	451.0
吸油量 (ml/100g)	42.0	45.0	30.0	48.0
粒径 (μm)	約 3	約 3	2~3	1~2
分散性	良好	良好	良好	良好
屈折率	1.47	1.476	1.496	1.453
pH (-125°C)	10.2	10.8	10.6	8.1
安息角 (度)	41.0	40.0	42.0	38.0
見掛比重 (g/cm <sup>3</sup> )	ゆるみ 固め	0.39 0.88	0.35 0.7	0.36 1.03
付着性	○	○	○	○
摩耗性 (%)	0.008	0.003	0.009	0.002

## 【0069】実施例12

メルトイインデックス(MI) 1.2g/10分、密度が  
0.92g/mlの直鎖状低密度ポリエチレンに表5に

示す試料を添加し、押出機で180°Cの温度で溶融混合 30 【0070】  
後ペレタイズした。次にこのペレットを押出機に供給 \* 【表5】

\*し、厚さ30μmのフィルムにインフレーション製膜し、得られたフィルムについて次の物性を測定した。結果を表5に示した。

N.O.	配合剤	配合量(%)	ヘイズ(%)	プロッキング性	グロス	フィッシュアイ	スクラッチ性
1	シルトン JC-30 (実験ベース)	0.45	5.2	◎	119	7	△
2	実施例1 (被覆品) ①	0.45	4.7	◎	122	6	◎
3	実施例1 (被覆品) ②	0.45	4.6	◎	122	5	◎
4	実施例1 (被覆品)	0.45	4.3	◎	123	4	◎
5	実施例2	0.45	4.8	◎	117	6	◎
6	実施例6	0.45	4.9	◎	123	7	◎
7	実施例7	0.45	4.5	◎	115	5	○
8	実施例8	0.45	5.0	◎	117	6	○
9	実施例9	0.45	5.1	◎	117	7	◎
10	実施例10 (被覆品)	0.45	4.7	◎	120	5	◎
11	比較例2	0.45	6.5	◎	111	22	◎
12	シルトン JC-30 (実験ベース) ③	0.45	5.3	◎	110	26	○
13	合成シリカ	0.45	6.2	×	107	28	△

※ 各試料ポリエチレンフィルムにつき成形助剤として、ステアリン酸カルシウム0.08%及びエルカ酸アミド0.08%が含まれている。

① シランカップリング剤(日本ユニカ一製A-1100)で表面処理したもの(2%)。

② PEエマルジョン(バーマリンPN 三洋化成)で10%表面処理したもの。

③ JC-30を0.4%、市販ハイドロタルサイト(DHT-4A 協和化学)0.05%を添加したもの。

【0071】ヘイズ : J I S K-671 \*スクラッチ性 : 製膜5時間後フィルム2枚を重4に基づいて、日本電色(株)製オートマチックデジタルヘイズメーターNDH-20Dにより測定した。

プロッキング性 : 2枚のフィルムを重ね、200g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ40°Cで24時間放置後、フィルムの剥がれやすさにより以下のように評価した。

◎ 抵抗無く剥がれるもの

○ ややはがれにくいもの

△ はがれにくいもの

× 極めて剥がれにくいもの

フィッシュアイ : 光学顕微鏡により、フィルム5

00cm<sup>2</sup>中の0.1m/m以上の個数で示した。

\*スクラッチ性 : 製膜5時間後フィルム2枚を重ね指でこすった時の傷付きの程度により以下の様に示した。

◎ ほとんど傷がつかない

○ わずかに傷がつく

△ 少し傷がつく

× 傷がつく

グロス : 光沢度計による

【0072】実施例13

ポリプロピレン樹脂粉末(三井石油化学工業製ハイポー

ルF657P)100重量部に対し表6に示した添加剤

\*50を加えスーパーミキサーで十分混合後、混練温度200

25

～220°C、ダイ温度210°CでTダイ押し出し成形によってえられた原反フィルムを縦5倍、横9倍に延伸し厚さ30μmのフィルムを得た。得られたフィルムについて実施例12と同一方法により物性を測定し、その結果を表6に示した。

## 【0073】実施例14

ポリ塩化ビニル樹脂（日本ビニル4000M；重合度1050）100重量部に対し下記に示した添加剤を加えスープーミキサーで十分混合後、3.5インチ・デファ\*

※ポリ塩化ビニル樹脂配合

ポリ塩化ビニル樹脂	100 (重量部)
ジオクチルフタレート（協和醸酵工業（株）製）	50
Ba-Zn系安定剤（水澤化学工業（株）製）	3.0
本願配合剤	1.0

※熱安定性

上記試料シートを約3cm×10cmに切断し、185°Cに保たれたギヤオーブン中で、その温度条件下に保持し、シートが熱劣化により着色する程度で熱安定性を評※

\*レンシャル・ロールミルで160°C、5分間混練し、185°Cで1m/m厚にプレス成形した。得られたシートについて透明性、分散不良の有無及び耐熱性（加熱着色性）につき目視判定したところ、実施例1のハイドロタルサイト被覆粒子を用いて成形した場合は、定形核粒子単独を用いた場合、及び定形核粒子と市販ハイドロタルサイトを重量比10/1で用いた場合に比較してより優れた成形シートを得ることができた。

## 【0074】

※価した。

## 【0075】

【表6】

N.O.	配合剤	配合量 (ppm)	ヘイズ (%)	プロッキング性	フィッシュアイ	スクラッヂ性
1	実施例3	500	2.3	◎	2	◎
2	実施例3 <sup>①</sup>	500	2.0	◎	4	◎
3	実施例3 <sup>②</sup>	1000	2.0	◎	2	◎
4	実施例4	500	1.9	◎	4	○
5	実施例9	500	2.1	◎	6	◎
6	実施例9 <sup>③</sup>	500	2.0	◎	4	◎
7	シルトン JC-20 <sup>④</sup> (実施例3ベース)	500	3.3	◎	18	△
8	市販合成シリカ	500	3.6	△	23	×

① シランカップリング剤（日本ユニカ一製 A-1100）で2%表面処理したもの。

② テルベン樹脂（安原油脂クリアロン P-105）を実施例3で試作した粒子粉末に50部加え、十分溶融混練後、冷却し、1m/m以下に粉碎したもの。

③ 実施例9で得られた粒子粉末をエルカ酸アミドで10%表面処理したもの。

④ JC-20（実施例3ベース）450ppm、市販ハイドロタルサイト（DHT-4A協和化學）50ppm 添加したもの。

## 【0076】

★る非晶質シリカ、非晶質シリカーアルミナあるいは非晶質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る定形核粒子に

【発明の効果】0.3乃至20μmの一次粒子径を有す★50質乃至結晶質アルミニノケイ酸塩から成る定形核粒子に

0.5乃至30重量%のハイドロタルサイト微粒子を0.01乃至5重量%の有機バインダーを用いて被覆することにより、定形核粒子単独の場合に比べ、流動性の向上、磨耗性、擦傷性の改善がみられ、アンチブロッキング性能も向上し、更に塩化水素を発生して熱分解するPVCの熱安定化にも寄与した。このことはポリオレフィン樹脂系触媒残渣の吸収無害化をも可能にする。また、ハイドロタルサイト単独で用いる際の欠点である分散不良、フィッシュアイ発生等も解消され、ハイドロタルサイト、定形核粒子それぞれの長所を兼ね備えた樹脂配合剤を提供するに至った。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ハイドロタルサイト(HTS-1の乾燥物)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】ハイドロタルサイト(HTS-1の乾燥物)のX線回折図である。

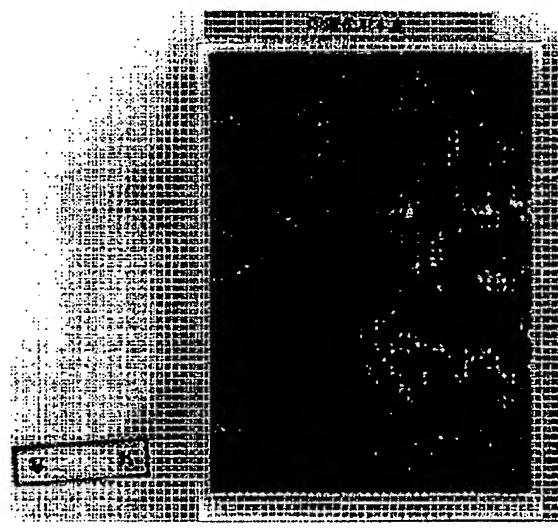
【図3】本発明に用いる定形核粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1で得られた本発明の被覆粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

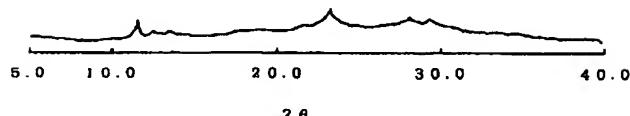
【図5】実施例1で得られた本発明の被覆粒子のX線回折図である。

## 【図6】実施例2で得られた本発明の被覆粒子の粒子構

【図1】



【図5】



造を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】比較例1で得られた粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図8】比較例2で得られた粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図9】実施例6で得られた本発明の被覆粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図10】実施例9で得られた本発明の被覆粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

10 【図11】ハイドロタルサイト(HTS-2の乾燥物)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図12】ハイドロタルサイト(HTS-2の乾燥物)のX線回折図である。

【図13】実施例10で得られた本発明の被覆粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

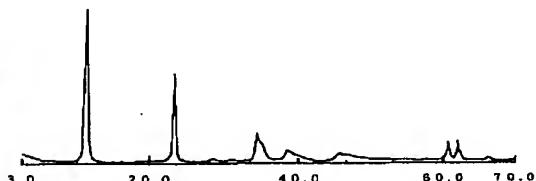
【図14】比較例3で得られた粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図15】本発明の被覆粒子の断面構造を示す模式図である。

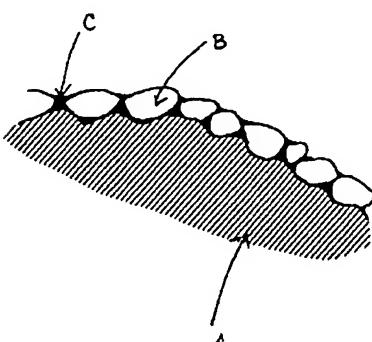
20 【符号の説明】

A, B, Cは、それぞれ定形核粒子、ハイドロタルサイト、有機バインダーを表す。

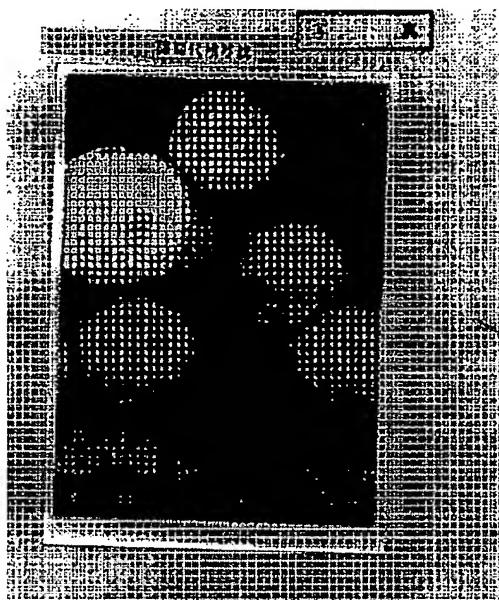
【図2】



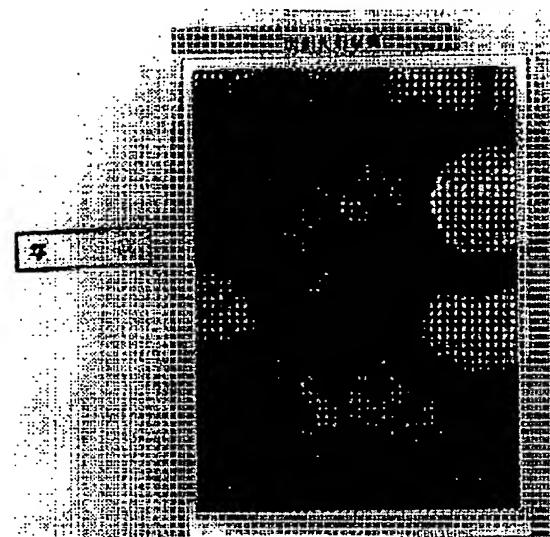
【図15】



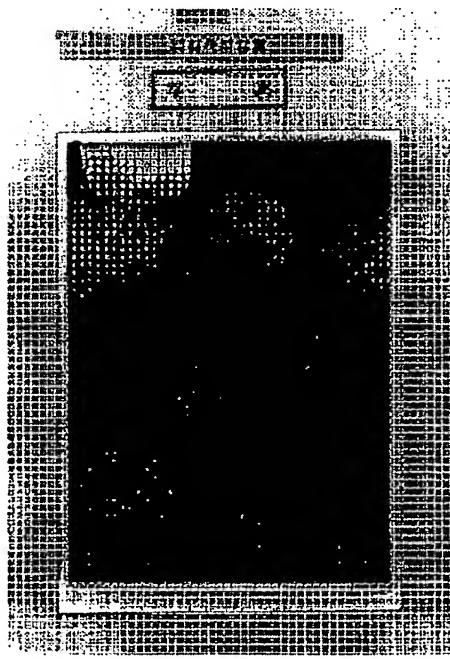
【図3】



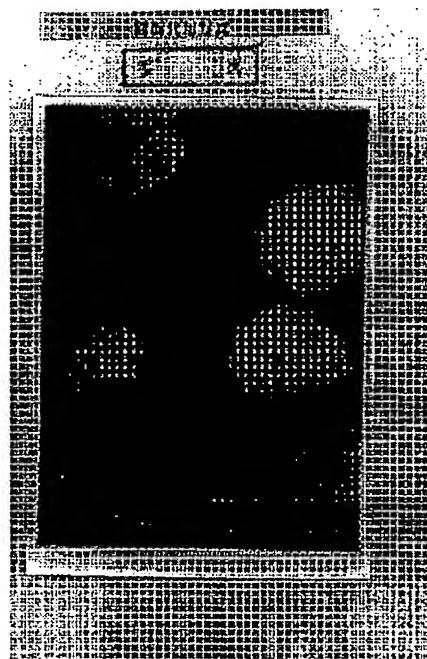
【図4】



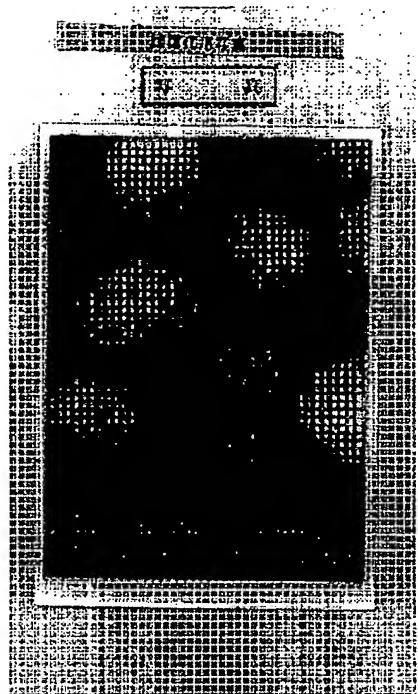
【図6】



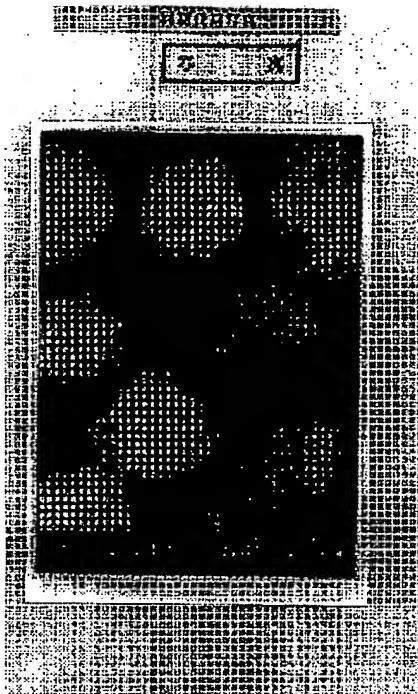
【図7】



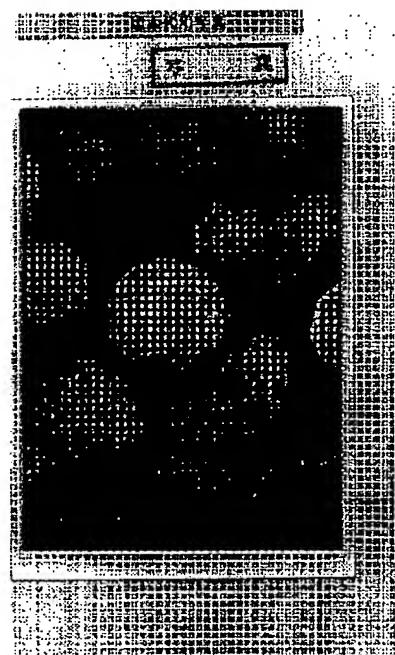
【図8】



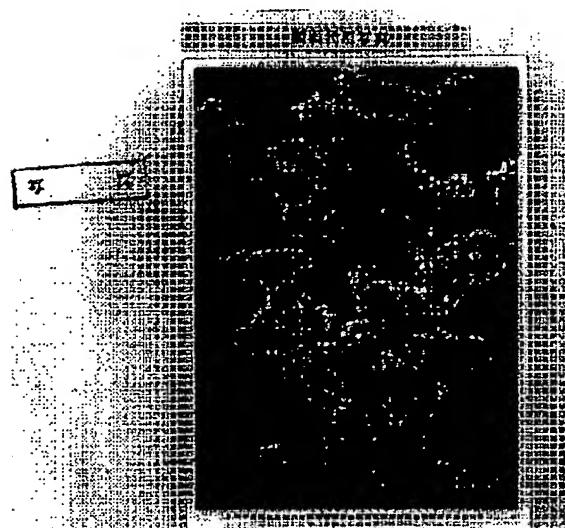
【図9】



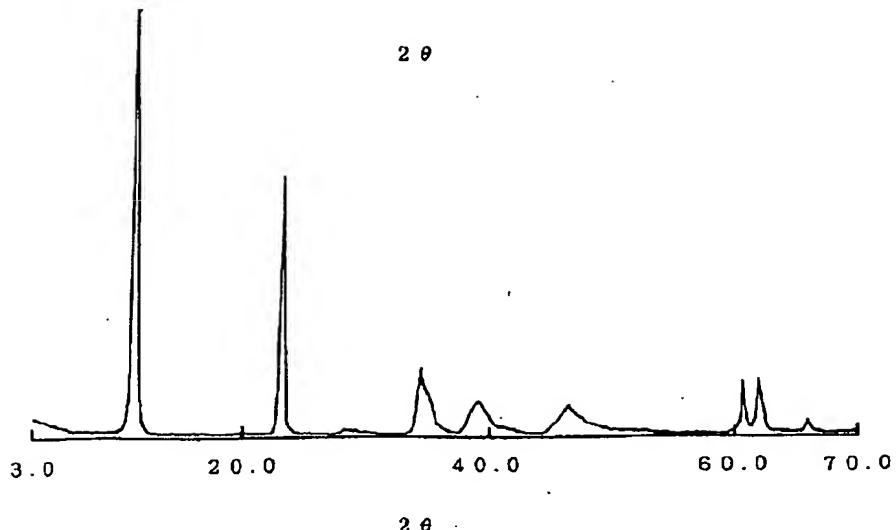
【図10】



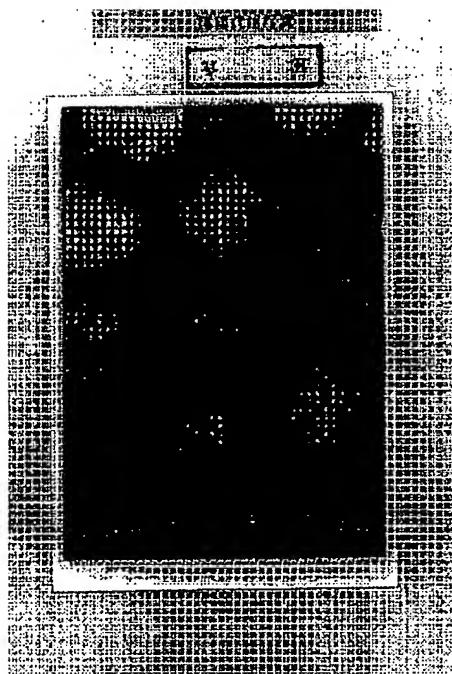
【図11】



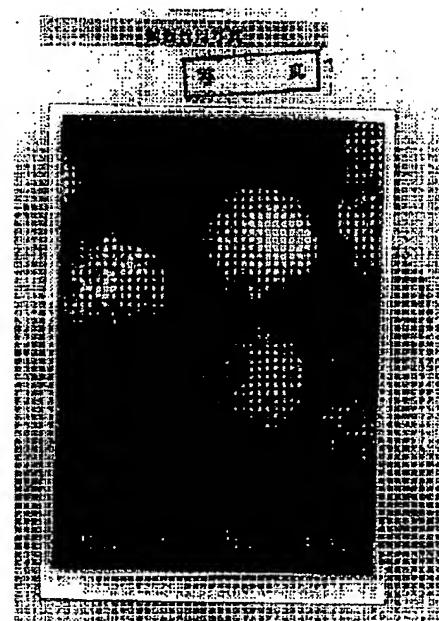
【図12】



【図13】



【図14】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年7月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0058】比較例2

実施例1でHTS-1を940g(球状粒子に対し乾燥物基準で47部)添加した以外同様に調製した。この粉末のSEM写真像を図8にしめした。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年12月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0045】(用途)本発明のハイドロタルサイト被覆粒子(樹脂用配合剤)は、種々の樹脂、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、結晶性プロピレン-エチレン共重合体、低-、中-、高密度の或いは線状低密度のポリエチレン、ここで線状低密度ポリエチレン(LLDPE)はエチレンと炭素数4~18の $\alpha$ -オレフィン(プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1等)の1種又は2種以上の共重合体;イオン架橋オレフ

イン共重合体等のオレフィン系樹脂;ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル;6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,8-ナイロン、等のポリアミド;塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の塩素含有樹脂類、ポリカーボネット;ポリスルホン類;ポリアセタール等の熱可塑性樹脂に配合して、形成されるフィルム等の樹脂成形品に、スリップ性乃至アンチブロッキング性をあたえる為に使用できる。勿論、重合後の樹脂中に配合剤が含有される様にしてもよい。また塩素含有重合体用の熱安定剤兼填剤としても使用できる。このような用途に対して、本発明の被覆粒子は、樹脂100重量部当たり0.001乃至10重量部、特に0.01乃至3重量部の量で用いられる。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C 09 C 1/40

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

P A P 6904-4 J

P B C 6904-4 J